

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

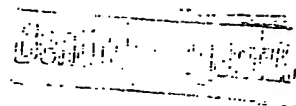


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3901 404 A 1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C02F 11/04**  
// C12P 5/02,  
C05C 1/00,3/00

②① Aktenzeichen: P 39 01 404.5  
②② Anmeldetag: 19. 1. 89  
④③ Offenlegungstag: 3. 8. 89



DE 3901 404 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
29.01.88 DD WP C 02 F/312534

⑦① Anmelder:  
Technische Hochschule »Carl Schorlemmer«  
Leuna-Merseburg, DDR 4200 Merseburg, DD

⑦② Erfinder:  
Neumann, Willi, Prof. Dr.sc.techn.; Rückauf, Helmut,  
Dr.rer.nat., DDR 4090 Halle-Neustadt, DD

⑤④ Verfahren zur Anaerobfermentation organischer Abprodukte

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anaeroben mikrobiologischen Abproduktverwertung, das geeignet ist, ammoniakhaltige wäßrige Dispersionen und Lösungen mit biologisch abbaubaren organischen Substanzen, so Abprodukte der Landwirtschaft, wie Gülle, so Abprodukte der Lebensmittelindustrie, wie Schlachtabfälle und Abprodukte der chemischen Industrie unverdünnt zu sogenanntem Biogas und hochwertigen natürlichen Düngemitteln umzuwandeln. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß nach dem bekannten Substratabbau zu Carbonsäuren eine Selbstalkalisierung des Faulschlammes durch die anaerobe Fermentation überraschenderweise ausgenutzt werden kann, um aus einem Teil des ausgekreisten Reaktionsmediums, allein oder im Gemisch mit Substrat, Ammoniak zu entfernen. Das Gemisch kann ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln fermentiert werden, so daß Biogas und hochwertige Düngemittel entstehen.

DE 3901 404 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anaeroben mikrobiologischen Abproduktverwertung, das geeignet ist, ammoniakhaltige wäßrige Dispersionen und Lösungen mit biologisch abbaubaren organischen Substanzen, so Abprodukte der Landwirtschaft, wie Gülle, so Abprodukte der Lebensmittelindustrie, wie Schlachtabfälle, und Abprodukte der chemischen Industrie unverdünnt zu sogenanntem Biogas und hochwertigen natürlichen Düngemitteln umzuwandeln.

Es ist allgemein bekannt, daß organische Stoffe, bevorzugt Abprodukte aus verschiedenen Produktionszweigen, mikrobiologisch unter anaeroben Bedingungen in ein hochwertiges brennbares Gas, sogenanntes Biogas, umgewandelt werden können. Dabei erfolgt der Abbau der organischen Bestandteile, vorwiegend Kohlehydrate, Eiweiße und Fette, zweistufig. Sogenannte säurebildende Bakterien spalten die Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette in niedermolekulare Fettsäuren, die danach in einer zweiten Stufe durch methanbildende Bakterien weiter in Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden.

Es ist weiter allgemein bekannt, daß ein steigender Ammoniak- bzw. Ammoniumgehalt die methanbildenden Mikroorganismen erst hemmt und bei hoher Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentration irreversibel schädigt. Die Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentration wird von den methanbildenden Mikroorganismen in Abhängigkeit von den Milieubedingungen, wie Pufferwirksamkeit des Substrats, pH-Wert usw., unterschiedlich toleriert. Kaltwasser (B. J. Kaltwasser: Biogas regenerative Energieerzeugung durch anaerobe Fermentation organischer Abfälle in Biogasanlagen, Bauverlag Berlin 1980) gibt eine Abhängigkeit der sogenannten Ammoniaktoxizität für ammonium- bzw. ammoniakhaltige Substrate an, aus der hervorgeht, daß bei steigenden pH-Werten z. B. von 7,5 auf 8,0 eine starke Erhöhung der Ammoniumtoxizität beobachtet wird.

Des weiteren ist bekannt, daß Abprodukte mit hohen Ammonium- bzw. Ammoniakkonzentrationen sich nur dann anaerob fermentieren lassen, wenn diese Hemmstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser oder Abwasser abgesenkt wird (N. Scheurer: Untersuchungen aus anaeroben Abbau von Hühnerflüssigmist; Dissertation Universität Hohenheim 1986).

Durch diese Verdünnung steigt jedoch die für die mesophile oder thermophile Fermentation aufzuheizende Flüssigkeitsmenge des Substrates und die anschließend zu verwertende Faulgutmenge stark an, was sich u. a. nachteilig auf den Heizenergiebetrag, die Reaktorgröße und die Transportkosten auswirkt. Es ist bekannt, daß Ammoniak aus verdünnten Lösungen beseitigt werden kann. Dabei sind prinzipiell 3 Methoden gebräuchlich:

- die destillative Entfernung aus alkalisch reagierenden Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten DE PS 35 20 934,
- die Alkalisierung mittels Basen, wie Alkali- oder Erdalkalibasen und Gasstrippung des Ammoniaks aus ammoniakhaltigen Flüssigkeiten DE OS 27 22 419,
- die Kopplung von Alkalisierung und Dampfstrippung zur Ammoniakentfernung DE OS 29 11 745, DE OS 27 22 559.

Kopplung von Alkalisierung und Dampfstrippung zur Ammoniakbeseitigung für Gülle beschrieben.

Ammonium- bzw. ammoniakenthaltende organische Abprodukte reagieren in den meisten Fällen durch den o. g. ersten Schritt des Substratabbaues zu Carbonsäuren neutral bzw. schwach sauer. Aus diesen Substraten kann nur nach Alkalisierung durch Stripptung in der beschriebenen Weise Ammoniak abgetrennt werden. Diese Methode verlangt jedoch den Einsatz molarer Mengen Basen, bezogen auf den abzutrennenden Ammoniak.

Ziel der Erfindung ist es, ein neues anaerobes mikrobiologisches Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, ammonium- bzw. ammoniakhaltige wäßrige Dispersionen und Lösungen, die biologisch abbaubare organische Substanzen enthalten, so Abprodukte der Landwirtschaft, wie Gülle, so Abprodukte der Lebensmittelindustrie, wie Schlachtabfälle, und Abprodukte der chemischen Industrie unverdünnt zu Biogas und hochwertigen Düngemitteln umzuwandeln und dabei den enthaltenen Ammoniak abzutrennen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur anaeroben mikrobiellen Fermentation ammonium- bzw. ammoniakhaltiger wäßriger Dispersionen und Lösungen, die biologisch abbaubare organische Substanzen enthalten, zu entwickeln, das ermöglicht, das Substrat unverdünnt zu Biogas und hochwertigen Düngemitteln umzuwandeln und den enthaltenen Ammoniak teilweise oder vollständig abzutrennen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß nach dem bekannten Substratabbau zu Carbonsäuren bei Temperaturen von 0—65°C eine Selbstalkalisierung des Faulschlammes durch die anaerobe Fermentation überraschenderweise ausgenutzt werden kann, um aus einem Teil des ausgekreisten Reaktionsmediums, allein oder im Gemisch mit Substrat, durch Dampfen oder Gasstrippung Ammoniak zu entfernen. Das sowohl ammonium- bzw. ammoniakverringerte Gemisch als auch der ammonium- bzw. ammoniakverringerte Teil des Faulschlammes kann allein oder im Gemisch mit ammonium- bzw. ammoniakreichem Substrat nach Rückführung in das Reaktionssystem ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln fermentiert werden, so daß Biogas und hochwertige Düngemittel entstehen.

Die Selbstalkalisierung erfolgt dadurch, daß bei der anaeroben Fermentation organische Säuren zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden, die als Gase das Reaktionssystem verlassen. Dadurch steigt während der Fermentation der pH-Wert an. Bei stark ammonium- bzw. ammoniakhaltigen Substraten erfolgt durch diesen pH-Wert-Anstieg auf über 7 eine Selbstalkalisierung. Obwohl sich durch diesen steigenden pH-Wert die Ammoniaktoxizität für die Mikroorganismen verstärkt, macht erst die Kombination der Ammoniakstrippung bei hohen pH-Werten aus einem Teil des Faulgutes vor bzw. nach der Vermischung mit ammonium- bzw. ammoniakreichem Substrat eine mikrobielle anaerobe Fermentation des Substrates ohne Verdünnungsmittel möglich. Bei wenig ammonium- bzw. ammoniakhaltigen Substraten tritt die Selbstalkalisierung erst nach Abpufferung des Frischsubstrates mit Alkali- bzw. Erdalkalibasen und anschließender Fermentation ein. Danach ist die Ammoniakstrippung selbst bei geringem Ammonium- bzw. Ammoniakkonzentrationen möglich.

Nachstehend wird die Erfindung an 3 Beispielen erläutert:

Im DE Patent 29 52 794 wird die Möglichkeit der

## Beispiel 1

In einem Biogasreaktor von 20 l Inhalt und einem Reaktionsvolumen von 19 l wird kontinuierlich Hühnergülle bei einer Temperatur von 35°C fermentiert. Der Reaktor wird alle 24 Stunden mit 0,6 l Hüllergülle beschickt, so daß sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der Reaktionsmasse von 30 Tagen ergibt. Die verwendete Hühnergülle besitzt folgende Eigenschaften:

- Konzentration des Feststoffgehaltes 22,3 Ma.-%,
- Konzentration des organischen Feststoffgehaltes 16,2 Ma.-%,
- Konzentration des freien Ammoniak 11,0 g/l,
- Konzentration der flüchtigen organischen Fettsäuren, bezogen auf Essigsäure 19,7 g/l.

Die Dosierung wird wie folgt durchgeführt: 0,3 l Faulschlamm werden dem Reaktor entnommen und mit 0,6 l frischem Substrat vermischt. Dieses Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Es werden 65,0 ml Kondensat mit einem Ammoniakgehalt von 6,0 g erhalten. Das in seinem Ammonium- bzw. Ammoniakgehalt verarmte Gemisch wird dem Reaktor zur Fermentation zugegeben, und 0,235 l Faulschlamm werden zur Einhaltung der Konstanz des Reaktionsvolumens abgezogen. Der Reaktor produziert 50,0 l Biogas in 24 Stunden. Der Ammonium- bzw. Ammoniakgehalt im Faulgut schwankt zwischen 4,5—6,5 g/l. Der pH-Wert des Faulschlammes ist durch Selbstalkalisierung infolge der Fermentation gegenüber dem Frischsubstrat trotz Ammoniakabtrennung von 6,5 auf 8,4 gestiegen.

## Beispiel 2

In einem Biogasreaktor von 20,0 l Inhalt und einem Reaktionsvolumen von 18,0 l wird kontinuierlich Hühnergülle bei einer Temperatur von 35°C fermentiert. Der Reaktor wird alle 24 Stunden mit 0,6 l Hühnergülle beschickt, so daß sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der Reaktionsmasse von 30 Tagen ergibt. Die verwendete Hühnergülle besitzt folgende Eigenschaften:

- Konzentration des Feststoffgehaltes 22,3 Ma.-%,
- Konzentration des organischen Feststoffgehaltes 16,2 Ma.-%,
- Konzentration des freien Ammoniak 11,0 g/l,
- Konzentration der flüchtigen organischen Fettsäuren, bezogen auf Essigsäure 19,7 g/l.

Die Dosierung erfolgt, indem 1 l Faulschlamm entnommen wird. Dieser Faulschlamm wird bei 35°C einer Ammoniakstrippung im Vakuum unterzogen. Es werden 75,0 Destillat mit einem Ammoniakgehalt von 6,5 g erhalten. Der ammonium- bzw. ammoniakreduzierte Faulschlamm wird mit 0,3 l Frischluftsubstrat zur Verbesserung dessen Fließeigenschaften vermischt und dem Reaktor zugegeben. Zur Einhaltung der Konstanz des Reaktionsvolumens werden 0,225 l Faulschlamm aus dem Reaktor entnommen. Der Reaktor produziert 27,5 l Biogas in 24 Stunden.

## Beispiel 3

In einem Biogasreaktor von 20 l Inhalt und einem Reaktionsvolumen von 18 l wird kontinuierlich ein Gemisch, bestehend aus 40% homogenisierten Schlachtabfällen und 60% Schweinegülle, fermentiert. Das Substratgemisch besitzt folgende Eigenschaften:

- Konzentration des Feststoffgehaltes 7,1 Ma.-%,
- Konzentration des organischen Feststoffgehaltes 6,06 Ma.-%,
- Konzentration des Ammonium- bzw. Ammoniakstickstoffs 4,5 g/l,
- Konzentration der flüchtigen organischen Fettsäuren, bezogen auf Essigsäure 8,2 g/l,
- pH-Wert 6,5.

Die Dosierung wird wie folgt durchgeführt:

Dem Reaktor wird eine Substratgemischmenge von 1,8 l zugeführt und damit eine mittlere Verweilzeit von 10 Tagen realisiert. Dieses Substrat wird durch Zugabe von 2 g Soda oder Kalk auf einen pH-Wert von 6,8 angehoben. Diese pH-Wert-Anhebung reicht aus, daß infolge der Fermentation eine Selbstalkalisierung auf einen pH-Wert von 8,0 eintritt. Zur Aufrechterhaltung der Konstanz des Reaktionsvolumens werden dem Reaktor 1,8 l Faulschlamm entnommen. Dieser Faulschlamm wird im Vakuum bei 40°C einer Ammoniakstrippung unterzogen. Dabei werden 120 ml einer 8 g Ammoniak enthaltenden Lösung gewonnen.

Der Reaktor produziert 37,2 l Biogas in 24 Stunden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur anaeroben mikrobiellen Fermentation ammonium- bzw. ammoniakhaltiger wäßriger Dispersionen und Lösungen, die biologisch abbaubare Substanzen enthalten, **gekennzeichnet** dadurch, daß nach dem an sich bekannten Substratabbau zu Carbonsäuren bei Temperaturen von 0—65°C eine Selbstalkalisierung des Reaktionsmediums und dem damit verbundenen Anstieg des pH-Wertes auf über 7 dazu ausgenutzt wird, den vorerst im Substrat als Ammoniumsalz oder organisch gebunden vorliegenden Stickstoff in flüchtiges Ammoniak überzuführen, mit physikalischen Trennmethoden abzutrennen, um so mit Stickstoff belastete Substrate unverdünnt fermentieren zu können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des durch die mikrobiologische Fermentation selbstalkalisierten Faulschlammes ausgekreist, sein Ammoniakgehalt auf 0,1—8,0 g/l reduziert wird, vorzugsweise auf 1,0—4,0 g/l und dann dem Reaktor wieder zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des durch die mikrobiologische Fermentation selbstalkalisierten Faulschlammes ausgekreist, mit Frischsubstrat in einem solchen Verhältnis gemischt wird, daß dieses Gemisch alkalisch reagiert, daraus Ammoniak abgetrennt und das Gemisch danach dem Reaktor wieder zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1—3, gekennzeichnet dadurch, daß durch die Anhebung des pH-Wertes im Frischsubstrat bis zu dessen neutraler Reaktion durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalibasen eine Selbstalkalisierung durch die mikrobielle Fermentation

tation erst ermöglicht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1—4, gekennzeichnet dadurch, daß aus dem durch die mikrobielle Fermentation selbstalkalisierten Faulschlammes nach dessen Entfernung aus dem Reaktionssystem zur Umweltentlastung Ammoniak abgetrennt wird. 5

6. Verfahren nach Anspruch 1—5, gekennzeichnet dadurch, daß die Ammoniakabtrennung durch Strippung mit einem Inertgas oder Wasserdampf erfolgt. 10

7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Ammoniakabtrennung durch Reduzierung des Druckes bis zur Flüchtigkeit des Ammoniaks erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1—5, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Anwendung eines thermischen Ammoniakabtrennverfahrens die Aufheizung des ammoniakreichen Teils des Reaktionssystems durch den ammoniakarmen Teil des Reaktionssystems erfolgt. 15 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DERWENT-ACC-NO: 1989-228682

DERWENT-WEEK: 198932

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Anaerobic fermentation - of aq. soln. or  
dispersion contg. ammonia and biodegradable matter with  
removal of nitrogen as volatile ammonia

INVENTOR: NEUMANN, W; RUCKAUF, H ; RUECKAUF, H

PATENT-ASSIGNEE: TECHN HOCHSCHULE SC[TEHON] , SKET SCHWERMASCH  
MAGDEBURG  
GMBH [THAL]

PRIORITY-DATA: 1988DD-0312534 (January 29, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 3901404 A	August 3, 1989	N/A
004 N/A		
DD 282671 A	September 19, 1990	N/A
000 N/A		
DE 3901404 C2	April 28, 1994	N/A
003 C02F 003/28		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
DE 3901404A	N/A	1989DE-3901404
January 19, 1989		
DE 3901404C2	N/A	1989DE-3901404
January 19, 1989		

INT-CL (IPC): C02F003/28, C02F011/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3901404A

BASIC-ABSTRACT:

In anaerobic fermentation of aq. dispersions and solns. contg.  
ammonia and  
biologically degradable substances, after the substrates have been  
broken down

to carboxylic acids at 0-65 deg.C, the pH rises to above 7 by self-alkalisation of the reaction medium; N present as NH<sub>4</sub> salts or in organic combination is converted to volatile NH<sub>3</sub> and is sepd. physically, enabling the N-loaded substrate to be fermented without dilution.

Pref. part of the sludge self-alkalised in the microbiological fermentation is removed from circulation, and recycled to the reactor after reducing the NH<sub>3</sub> content to 0.1-8.0 g/l (1-4 g./l); opt., before sepn. of the NH<sub>3</sub> and recycling, the self-alkalised sediment is withdrawn from circulation and mixed with fresh substrate, in ratio to give a mixt. with alkaline reaction. Self-alkalisation by microbial fermentation is rendered possible by raising the pH value of the fresh substrate to a neutral reaction, by addn. of alkali(ne earth) bases. To avoid contamination of the environment, NH<sub>3</sub> is sepd. from the self-alkalised sludge after removal from the reaction system, pref. by stripping with an inert gas or steam, or by redn. of the pressure until the NH<sub>3</sub> volatilises. In sepg. NH<sub>3</sub> by heating, the NH<sub>3</sub>-rich part of the reaction system is heated by means of the NH<sub>3</sub>-lean part of the system.

USE/ADVANTAGE - Undiluted wastes can be converted to biogas and valuable fertiliser, with sepn. of the NH<sub>3</sub>. Agricultural wastes, e.g. liq. manure, wastes from the food industry, e.g. slaughterhouse wastes, and wastes from the chemical industry, can be treated.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3901404C

#### EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Anaerobic microbial fermentation of (opt. organic nitrogen) cpds. in ammoniacal or ammonium-contg. aq. dispersions comprises decomposition of the cpds. at 0-65 deg. C to carboxylic acids then formation of methane and CO<sub>2</sub> in a self-alkalising reaction which causes the pH of the medium to

increase to more  
than 7, followed by stripping of the NH<sub>3</sub>, with inert gas or water  
vapour or by  
reducing the pressure.

USE/ADVANTAGE - Used to treat agricultural waste prods. and waste  
from the food  
industry e.g. slaughterhouses. Biogas is produced undiluted, and  
high-value  
fertiliser is also obtd..

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANAEROBIC FERMENTATION AQUEOUS SOLUTION DISPERSE CONTAIN  
AMMONIA

BIODEGRADABLE MATTER REMOVE NITROGEN VOLATILE AMMONIA

DERWENT-CLASS: D15 D16

CPI-CODES: D05-A04A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1713P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-101464